

09.12.99

JP99/6891  
4日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 FEB 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 5月17日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第136340号

09/622001

出願人  
Applicant(s):

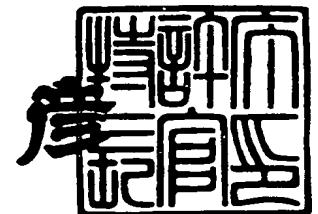
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094756

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99DC024

【提出日】 平成11年 5月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D307/33

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市新在家中の町 6 - 2 0

    【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

    【代表者】 児島 章郎

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

    【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 053718

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

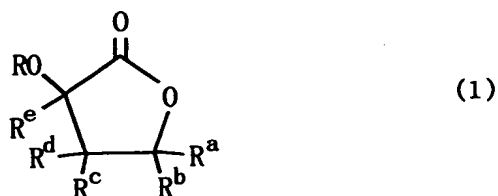
【書類名】 明細書

【発明の名称】  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^b$ は橋かけ環炭化水素基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)

で表される $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 2】 橋かけ環炭化水素基が、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基である請求項 1 記載の $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体。

【請求項 3】 橋かけ環炭化水素基における橋かけ環が、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環又はノルボルネン環である請求項 1 記載の $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂などの機能性高分子の原料、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして有用な $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

$\alpha$  位にヒドロキシル基を有する  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体として、医薬品等の原料として有用なバントラクトン ( $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン) などが知られている。しかし、 $\gamma$  位に橋かけ環炭化水素基が結合した  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体及びその (メタ) アクリロイル体は知られていない。

## 【0003】

一方、半導体集積回路の微細パターンの形成には、薄膜を形成した基板上をレジストで被覆し、選択露光により所望のパターンの潜像を形成した後、現像によりレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が利用されている。このリソグラフィ技術においては、露光源として、 $g$  線、 $i$  線などの紫外線が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より短波長の遠紫外線、真空紫外線、エキシマレーザー光線、電子線、 $X$  線などの放射線が利用されるようになってきている。上記のような短波長の露光源 ( $ArF$  エキシマレーザーなど) を用いて微細なパターンを形成するには、用いるレジストが露光源の波長において透明性に優れているとともに、基板に対する密着性に優れ、ドライエッチング耐性を有し、且つ現像時における現像液溶解性に優れていることが要求される。近年、このようなレジスト材料として橋かけ環やラクトン環を有する重合性モノマーの重合体が注目されている。

## 【0004】

例えば、特開平 9-73173 号公報には、短波長の露光源に適したフォトレジストとして、アダマンタン環などの橋かけ環炭化水素基やラクトン環を有するモノマーの重合体と酸発生剤とを含むレジスト材料が提案されている。このレジスト材料は、芳香環を含まないため上記  $ArF$  エキシマレーザー光等に対して透明であり、ドライエッチング耐性にも優れる。しかし、このレジスト材料は、現像時において、光照射により発生した酸による保護部の脱離性が十分でなく、現像液に速やかに溶解しない場合がある。そのため、解像性 (感光性、感度) の点で未だ十分とは言えない。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、 $\gamma$  位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体及びその（メタ）アクリロイル体を提供することにある。

本発明の他の目的は、フォトレジスト用樹脂組成物を構成する酸感応性重合体のモノマー原料として有用な新規な  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を提供することにある。

## 【0006】

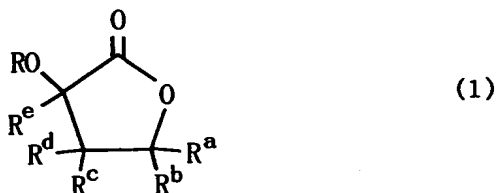
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、橋かけ環炭化水素基を有するアルコールと  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体とを、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として反応させると、 $\gamma$  位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得られること、及び該  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を（メタ）アクリロイル化することにより、酸感応性重合体のモノマー原料として有用な新規な  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得られることを見出し、本発明を完成した。

## 【0007】

すなわち、本発明は、下記式（1）

## 【化2】



（式中、Rは水素原子又は（メタ）アクリロイル基を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^b$ は橋かけ環炭化水素基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表される  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を提供する。

なお、本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば

、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

〔 $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体〕

本発明の $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体において、前記式(1)中、 $R^a$ における有機基としては、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1~20（好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6）程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）などが挙げられる。

## 【0009】

脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などの炭素数3~20（好ましくは炭素数3~15）程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基等）などが挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

## 【0010】

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、オキソ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基など）、シク

ロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。

#### 【0011】

$R^a$ における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフエンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基（例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基）を有していてもよい。

#### 【0012】

好ましい $R^a$ には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基（特にアルキル基）；例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル基などの $C_{3-15}$ シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等が含まれる。さらに好ましい $R^a$ は、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基等である。

#### 【0013】

前記式(1)中、 $R^b$ における橋かけ環炭化水素基としては、2～4環系の橋

かけ環炭化水素基が挙げられ、そのなかでも、2環系又は3環系の橋かけ環炭化水素基が好ましい。

前記橋かけ環炭化水素基における橋かけ環の代表的な例として、例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などが挙げられる。なお、橋かけ環炭化水素基におけるγ-ブチロラクトン環との結合部位は、橋かけ環を構成する炭素原子の何れであってもよいが、好ましくは橋頭位（接合位）の炭素原子である。

#### 【0014】

前記橋かけ環は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有していてもよい。特に、オキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基などの親水性の置換基を有する化合物は、基板に対する密着性などの点から、レジスト用樹脂の単量体の中間原料などとして有用である。

#### 【0015】

前記ヒドロキシル基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、t-ブチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、2,6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など）；置換メチル基



(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*tert*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアシル基(例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル基など)等のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など；アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの $C_{1-6}$ 脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル基などの $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基など)、アラキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基など)など、及び、分子内にヒドロキシル基(ヒドロキシメチル基を含む)が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基(メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など)などが例示できる。好ましいヒドロキシル基の保護基には、 $C_{1-4}$ アルキル基；置換メチル基、置換エチル基、1-ヒドロキシアシル基などのヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基；アシル基、 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基などが含まれる。

【0016】

前記アミノ基の保護基としては、前記ヒドロキシ基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、ジアルキルホソフィノチオイル基、ジアリールホソフィノチオイル基などが挙げられる。好ましいアミノ基の保護基には、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ 脂肪族アシル基、芳香族アシル基、 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基などが含まれる。

## 【0017】

また、前記カルボキシ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどの $C_{1-6}$ アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基など）、トリアルキリシリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基など）、置換基を有していてもよいアミノ基（例えば、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などのモノ又はジ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基など）、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルオキシカルボニルヒドラジノ基などが含まれる。好ましいカルボキシ基の保護基としては、 $C_{1-6}$ アルコキシ基（特に、 $C_{1-4}$ アルコキシ基）、モノ又はジ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基（特に、モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基）などが挙げられる。

## 【0018】

前記式(1)中、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ における有機基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシ基、置換又は無置換カルバモイル基（N-置換又は無置換アミド基）、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基）、硫黄酸エステル基（スルホン酸エステル基、スルフィン酸エステル基）、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、N-置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。

## 【0019】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記R<sup>a</sup>における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は前記置換基を有していてもよい。好ましい炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1~6程度（特に、炭素数1~4程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基；シクロアルキル基；トリフルオロメチル基などの炭素数1~6程度（特に、炭素数1~4程度）のハロアルキル基などが含まれる。

## 【0020】

前記複素環式基としては、前記R<sup>a</sup>における複素環式基として例示した基などが挙げられ、これらの複素環式基は前記置換基を有していてもよい。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル基などのC<sub>1-6</sub>アルコキシカルボニル基などが含まれる。アリーロキシカルボニル基には、例えば、フェニロキシカルボニル基などが含まれ、アラルキルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

## 【0021】

置換カルバモイル基には、例えば、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸C<sub>1-4</sub>アルキルエステル基などが含まれる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル基などのスルフィン酸C<sub>1-4</sub>アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、C<sub>2-7</sub>脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ

基などの炭素数 1～6 程度のアルコキシ基などが挙げられる。N-置換アミノ基には、例えば、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

## 【0022】

$R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  ( $R^c$ と $R^d$ 、 $R^c$ と $R^e$ 、 $R^d$ と $R^e$ 、又は $R^c$ と $R^d$ と $R^e$ ) が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの 3～20 員程度の脂環式炭素環 (シクロアルカン環、シクロアルケン環等) などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環 (非芳香族性環又は芳香族性環) が縮合していてもよい。

## 【0023】

好ましい  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$  には、水素原子、炭化水素基 [特に、 $C_{1-6}$  脂肪族炭化水素基 (特に  $C_{1-4}$  脂肪族炭化水素基など)、 $C_{6-14}$  アリール基 (フェニル基など)、シクロアルキル基 (3～8 員程度のシクロアルキル基など)、ハロアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル基などの  $C_{1-6}$  ハロアルキル基、特に  $C_{1-4}$  ハロアルキル基) など]、複素環式基、置換オキシカルボニル基 (例えば、 $C_{1-6}$  アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。 $R^c$ 、 $R^d$  としてより好ましい基は、水素原子、 $C_{1-6}$  脂肪族炭化水素基 (特に  $C_{1-4}$  脂肪族炭化水素基など)、 $C_{6-14}$  アリール基 (フェニル基など)、シクロアルキル基 (3～8 員程度のシクロアルキル基など)、ハロアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル基などの  $C_{1-6}$  ハロアルキル基、特に  $C_{1-4}$  ハロアルキル基) など]、置換オキシカルボニル基 (例えば、 $C_{1-6}$  アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、シアノ基等であり、特に、水素原子、 $C_{1-6}$  脂肪族炭化水素基 (とりわけ  $C_{1-4}$  脂肪族炭化水素基など) 等が好ましい。また、特に好ましい  $R^e$  には、水素原子、 $C_{1-6}$  脂肪族炭化水素基 (

特にC<sub>1-4</sub>脂肪族炭化水素基など)などが挙げられる。

## 【0024】

式(1)で表される化合物の代表的な例としては、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\gamma$ -エチル- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -イソプロピル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ 、 $\gamma$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(3-カルボキシアダマンタン-1-イル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(3a-パーヒドロインデニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(4a-デカリニル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -(8a-ヒドロキシデカリン-4a-イル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(4a-パーヒドロフルオレニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(4a-パーヒドロアントラセニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(8a-パーヒドロフェナントレニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -(6-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-2-イル)- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(2a-パーヒドロアセナフテニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(3a-パーヒドロフェナレニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(1-ノルボルナニル)- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(2-ノルボルネン-1-イル)- $\gamma$ -ブチロラクトンなど；及びこれらの化合物に対応するアクリロイル誘導体、メタクリロイル誘導体などが挙げられる。

## 【0025】

〔 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造〕

式(1)で表される $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体のうち、Rが水素原子である化合物( $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体)は、下記式(2)

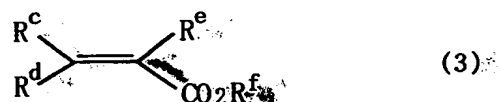
【化3】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は前記に同じ)

で表されるアルコールと、下記式(3)

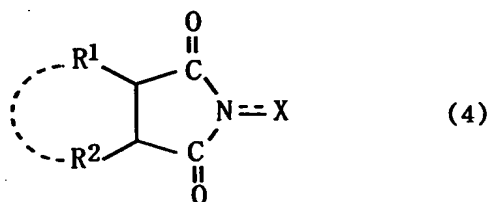
【化4】



(式中、 $\text{R}^f$ は水素原子又は有機基を示す。 $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$ 、 $\text{R}^e$ は前記に同じ)

で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体とを、下記式(4)

【化5】



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示す。前記 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、又は $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(4)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)で表されるイミド化合物を触媒として、分子状酸素の存在下で反応させることに

より得られる。

【0026】

前記式(2)で表されるアルコールの代表的な例として、1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -エチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -イソプロピル-1-アダマンタンメタノール、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、3-カルボキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロインデンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、8a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロフルオレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-4a-パーヒドロアントラセンメタノール、 $\alpha$ -メチル-8a-パーヒドロフェナントレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2a-パーヒドロアセナフテンメタノール、 $\alpha$ -メチル-3a-パーヒドロフェナレンメタノール、 $\alpha$ -メチル-1-ノルボルナンメタノール、 $\alpha$ -メチル-2-ノルボルネン-1-メタノールなどが挙げられる。

【0027】

前記式(2)で表されるアルコールは、例えば、下記式(5)

【化6】



(式中、 $\text{R}^a$ 、 $\text{R}^b$ は前記に同じ)

で表されるカルボニル化合物を、例えば、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム又はそれらの類縁化合物等の金属水素錯化合物や金属水素化合物を用いて還元したり(ヒドリド還元)、 $\text{Ru}-\text{C}$ 、 $\text{Cr}-\text{Cu}$ 、 $\text{Rh}-\text{C}$ 、酸化白金、ラネーニッケルなどの触媒の存在下で水素により接触還元する方法などにより得ることができる。還元は、上記還元法の種類に応じて、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；

トルエンなどの芳香族炭化水素類；メタノールなどのアルコール類；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類；酢酸などのカルボン酸等の溶媒中、 $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行うことができる。

【0028】

また、前記式（5）で表されるカルボニル化合物は、例えば、下記式（6）

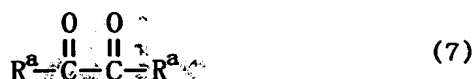
【化7】



（式中、 $\text{R}^b$ は前記に同じ）

で表される橋かけ環炭化水素と、下記式（7）

【化8】



（式中、 $\text{R}^a$ は前記に同じ）

で表される1, 2-ジカルボニル化合物とを、酸素、および金属化合物及び／又は前記式（4）で表されるイミド化合物の存在下で反応させることにより得ることができる。

【0029】

前記1, 2-ジカルボニル化合物の代表的な例として、ピアセチル（2, 3-ブタンジオン）、3, 4-ヘキサンジオンなどが挙げられる。前記酸素としては分子状酸素を用いることが多い。前記金属化合物としては、酢酸コバルト、コバルトアセチルアセトナトなどのコバルト化合物、バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどのバナジウム化合物などが例示できる。また、イミド化合物にはN-ヒドロキシフタルイミドなどが含まれる。

【0030】

前記1, 2-ジカルボニル化合物の使用量は、式（6）で表される橋かけ環炭化水素1モルに対して、例えば1～50モル、好ましくは1.5～20モル程度である。酸素は式（6）で表される橋かけ環炭化水素に対して過剰量用いる場合



が多い。金属化合物の使用量は、式(6)で表される橋かけ環炭化水素1モルに対して、例えば0.00001~1モル、好ましくは0.0001~0.1モル程度である。また、イミド化合物の使用量は、式(6)で表される橋かけ環炭化水素1モルに対して、例えば0.00001~1モル、好ましくは0.001~0.7モル程度である。前記金属化合物とイミド化合物とは併用してもよい。反応は、通常、酢酸、ベンゾニトリル、トリフルオロメチルベンゼンなどの有機溶媒中で行われる。反応温度は、例えば、0~300℃、好ましくは40~150℃程度である。反応生成物は、濾過、濃縮、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離手段により分離精製できる。

## 【0031】

前記式(3)中、 $R^f$ における有機基としては、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。炭化水素基、複素環式基としては、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ における炭化水素基等と同様のものを使用できる。 $R^f$ は水素原子又は炭化水素基である場合が多く、なかでも、 $C_{1-6}$ アルキル基(特に $C_{1-4}$ アルキル基)、 $C_{2-6}$ アルケニル基(特に $C_{2-4}$ アルキル基)、 $C_{6-10}$ アリール基などであるのが好ましい。

## 【0032】

前記式(3)で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メチル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペンテン酸；2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペンテン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチルなどの2-オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；4,4,4-トリフルオロ-2-ブテン酸；4,4,4-トリフルオロ-2-ブテン酸メチル、4,4,4-トリフルオロ-2-ブテン酸エチルなどの4,4,4-トリフルオロ-2-ブテン酸エステル；マ

レイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；3-シアノアクリル酸；3-シアノアクリル酸メチル、3-シアノアクリル酸エチルなどの3-シアノアクリル酸エステルなどの炭素数2～15程度の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はそのエステル（ $C_{1-6}$ アルキルエステル、 $C_{2-6}$ アルケニルエステル、アリアルエステルなど）などが挙げられる。

## 【0033】

前記式(4)で表されるイミド化合物において、置換基 $R^1$ 及び $R^2$ のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基が挙げられる。

## 【0034】

アリアル基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

## 【0035】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度、好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

## 【0036】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

## 【0037】

前記置換基 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なってもよい。また、前記式(4)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

前記式(4)において、Xは酸素原子又はヒドロキシ基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

## 【0038】

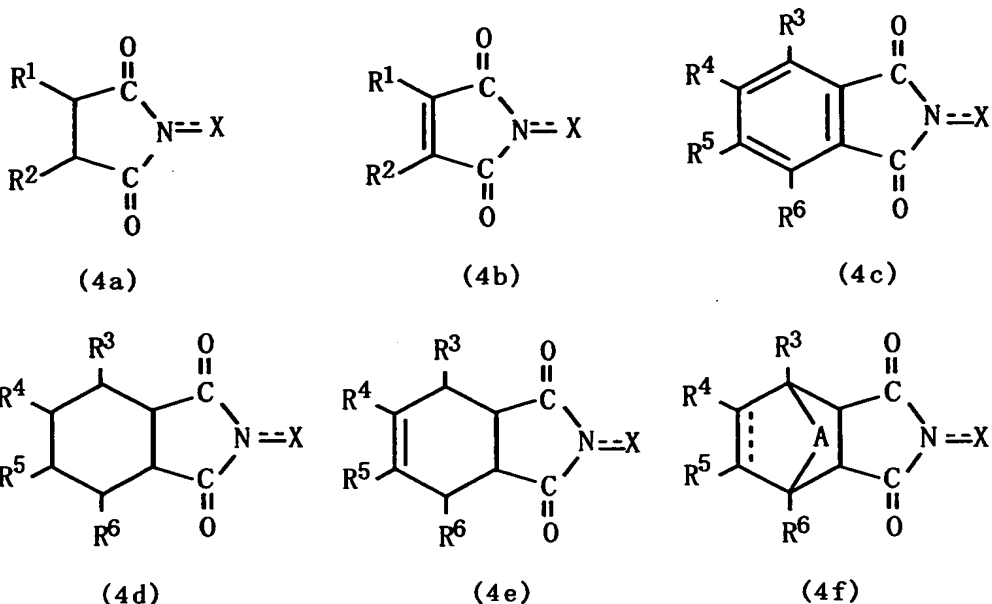
前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(4)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。例えば、 $R^1$ 又は $R^2$ が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つ

の炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

【0039】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【化9】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(4f)中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ は前記に同じ。式(4c)のベンゼン環には、式(4c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

【0040】

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコシカルボニル基には、前記と同様のアルコシカルボニル基、特にアル

コキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子であることが多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

## 【0041】

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

## 【0042】

式(4)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン $NH_2OH$ とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレン

テトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

#### 【0043】

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

式(4)で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

#### 【0044】

前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記式(2)で表されるアルコール、及び前記式(3)で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.4モル程度であり、0.05~0.35モル程度である場合が多い。

#### 【0045】

前記 $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、上記のイミド化合物とともに、助触媒として金属化合物を用いてもよい。前記イミド化合物と金属化合物とを併用することにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

#### 【0046】

この金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1~15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15

族元素 (Sb、Bi など) などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素 (周期表 3～12 族元素) が含まれる。なかでも、周期表 5～11 族元素、特に、6 族、7 族及び 9 族元素が好ましく、とりわけ、V、Mo、Co、Mn などが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0～6 価程度である場合が多い。

## 【0047】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物 (複合酸化物を含む)、ハロゲン化物 (フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩 (例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩 (例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH (ヒドロキソ)、アルコキシ (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル (アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル (メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子 (塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O (アコ)、ホスフィン (トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど) のリン化合物、N H<sub>3</sub> (アンミン)、NO、NO<sub>2</sub> (ニトロ)、NO<sub>3</sub> (ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

## 【0048】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の 2 価又は 3 価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等

の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス（アセチルアセトナト）ジオキソモリブデン、クロロトリカルボニル（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）モリブデン、ジブロモビス（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）モリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、2価の金属化合物（例えば2価のコバルト化合物）と3価の金属化合物（例えば3価のコバルト化合物）とを組み合わせる用いることにより、目的化合物の収率や選択率を向上させることができる。

## 【0049】

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記式（2）で表されるアルコール、及び前記式（3）で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であり、0.005～0.05モル程度である場合が多い。

## 【0050】

前記 $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、反応に用いる分子状酸素としては、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性、経済性などの点から、空気を使用するのが有利である。分子状酸素は前記式（2）で表されるアルコール及び式（3）で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

## 【0051】

前記 $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムア



ミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

## 【0052】

前記式 (2) で表されるアルコールと式 (3) で表される  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、アルコールを  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体に対して過剰に用いてもよく、逆に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体をアルコールに対して過剰に用いてもよい。

## 【0053】

反応温度は、前記アルコール化合物及び  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～150℃、好ましくは30～100℃程度である。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは2～70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間程度の範囲から適宜に選択できる。

## 【0054】

反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

## 【0055】

〔 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体の製造〕

前記式(1)で表される $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体のうち、Rがアクリロイル基又はメタクリロイル基である化合物[ $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体]は、(i)前記式(1)で表される $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体のうち、Rが水素原子である $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体と(メタ)アクリル酸とを、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒の存在下で反応させる方法、(ii)前記 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体と(メタ)アクリル酸ハライドとを、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で反応させる方法、(iii)前記 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体と(メタ)アクリル酸エステルとを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換する方法などにより製造できる。前記(i)及び(ii)の方法において、反応は通常のエステル化条件下で行うことができる。また、前記(iii)の方法において、エステル交換反応は、ナトリウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタン酸エステルなどの慣用のエステル交換触媒を用いてもよいが、(メタ)アクリル酸エステルとして(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸プロペニルなどの(メタ)アクリル酸 $C_{2-4}$ アルケニルエステルなどを用いると共に、エステル交換触媒として周期表3族元素化合物(例えば、ヨウ化サマリウム、サマリウムトリフレート、サマリウム錯体などのサマリウム化合物等)を用いることにより高い収率で $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

## 【0056】

本発明の式(1)で表される $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体は、感光性樹脂等の機能性高分子の原料、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして有用である。特に、前記 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体、とりわけR<sup>d</sup>が水素原子である化合物は、それ自体はアルカリ不溶性であるが、酸によって容易に分解して、アルカリ可溶性を示すカルボン酸を生成させる。また、ラクトン環が高い親水性を有すると共に、 $\gamma$ 位に結合している橋かけ環のためエッチング耐性にも優れる。そのため、これらの化合物を単量体成分とする重合体は、脱離性に優れると共に、基板に対して優れた密着性を示し、レジスト用樹脂として好適に使用できる。

## 【0057】

## 【発明の効果】

本発明によれば、 $\gamma$ 位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体及びその(メタ)アクリロイル体が提供される。これらの化合物は、フォトレジスト用樹脂組成物を構成する酸感応性重合体などの感光性樹脂等の原料、精密化学品の原料などとして有用である。

## 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

## 【0058】

## 製造例 1

アダマンタン 3 ミリモル、ピアセチル 18 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、60℃で 4 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アダマンタンの転化率 86% で、1-アセチルアダマンタン (収率 50%)、1,3-ジアセチルアダマンタン (収率 23%)、1-アセチル-3-アダマンタノール (収率 4%)、1-アダマンタノール (収率 3%)、及び 2-アダマンタノン (収率 3%) が生成していた。

## [1-アセチルアダマンタンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.65-1.85 (m, 12H), 2.00-2.10 (m, 3H), 2.10 (s, 3H)

## 【0059】

## 製造例 2

製造例 1 の方法に準じて得られた 1-アセチルアダマンタン 45.0 g、メタノール 100 ml、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml の混合物に水浴中で、粉末の水素化ホウ素ナトリウム 4.8 g を 30 分かけてゆっくり加えた。さらに 30 分攪拌した後、1 N 塩酸水溶液で中和し、水 200 ml を加えた。得られた結晶をろ過、水洗、真空乾燥することにより、 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール 45.0 g を得た。

〔 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.10 (d, 3H), 1.30-1.40 (br, 1H), 1.42-1.80 (m, 12H), 1.90-2.10 (m, 3H), 3.29 (q, 1H)

【0060】

### 製造例 3

1-アダマンタノール 3 ミリモル、ピアセチル 18 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、60℃で 4 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、1-アダマンタノールの転化率 82% で、1-アセチル-3-アダマンタノール (収率 20%)、1,3-ジアセチル-5-アダマンタノール (収率 5%)、1-アセチル-4-オキソ-3-アダマンタノール及び 1-アセチル-2-オキソ-5-アダマンタノール (合計収率 2%)、1,3-アダマンタンジオール (収率 6%)、及び 4-オキソ-1-アダマンタノール (収率 1%) が生成していた。

〔1-アセチル-3-アダマンタノールのスペクトルデータ〕

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

【0061】

### 製造例 4

製造例 3 の方法に準じて得られた 1-アセチル-3-アダマンタノール 4.0 g、メタノール 20 ml、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 2 ml の混合物に、水浴中、水素化ホウ素ナトリウム 0.6 g をゆっくり添加した。さらに室温下で 30 分攪拌した後、1 N 塩酸水溶液で中和した。水 50 ml を加え、酢酸エチル 100 ml で 3 回抽出した。有機層を濃縮することにより、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール 3.6 g を得た。

〔3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールのスペクトルデ

ータ]

MS  $m/e$ : 196 ( $[M^+]$ ), 178, 151

【0062】

#### 製造例 5

c i s-デカリン 3 ミリモル、ピアセチル 18 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、75℃で 8 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、c i s-デカリンの転化率 67% で、4 a-アセチル-c i s-デカリン (収率 24%)、4 a-ヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 4%)、4 a, 8 a-ジヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 22%)、1, 6-シクロデカンジオン (収率 10%)、及び 4 a-アセチル-8 a-ヒドロキシ-c i s-デカリン (収率 5%) が生成していた。

[4 a-アセチル-c i s-デカリンのスペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 180 ( $[M^+]$ ), 165, 137

[4 a-アセチル-8 a-ヒドロキシ-c i s-デカリンのスペクトルデータ]

]

MS  $m/e$ : 196 ( $[M^+]$ ), 178, 163, 136

【0063】

#### 製造例 6

製造例 5 の方法に準じて得られた 4 a-アセチル-c i s-デカリンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、 $\alpha$ -メチル-4 a-デカリンメタノール [4 a-(1-ヒドロキシエチル)-c i s-デカリン] を収率 87% で得た。

[ $\alpha$ -メチル-4 a-デカリンメタノールのスペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 182 ( $[M^+]$ ), 164, 137

【0064】

#### 製造例 7

製造例 5 の方法に準じて得られた 4 a-アセチル-8 a-ヒドロキシ-c i s-

ーデカリンを、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、8 a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4 a-デカリンメタノール [4 a-ヒドロキシ-8 a-(1-ヒドロキシエチル)-cis-デカリン] を収率 82% で得た。

[8 a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4 a-デカリンメタノールのスペクトルデータ]

MS m/e : 198 ( $[M^+]$ ), 180, 162, 135

【0065】

#### 製造例 8

エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン 3 ミリモル、ピアセチル 18 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0. 3 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 015 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 atm)、75℃ で 6 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンの転化率 75% で、2-アセチルエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (収率 27%)、2-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (収率 11%)、2, 6-ジヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (収率 16%)、2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン (収率 6%)、及びジシクロ [5. 2. 1] デカン-2, 6-ジオン (収率 12%) が生成していた。

[2-アセチルエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンのスペクトルデータ]

MS m/e : 178 ( $[M^+]$ ), 163, 135

[2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンのスペクトルデータ]

MS m/e : 194 ( $[M^+]$ ), 176, 161, 134

【0066】

#### 製造例 9

製造例 8 の方法に準じて得られた 2-アセチルエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン を、製造例 4 の方法に準じて還元することにより、 $\alpha$ -メチル

ー2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノール [2- (1-ヒドロキシエチル) エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン] を収率92%で得た。

[ $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノールのスペクトルデータ]

MS m/e : 180 ( [M<sup>+</sup>] ), 162, 135

【0067】

#### 製造例 10

製造例8の方法に準じて得られた2-アセチル-6-ヒドロキシエンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンを、製造例4の方法に準じて還元することにより、6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノール [2-ヒドロキシ-6- (1-ヒドロキシエチル) エンドトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン] を収率86%で得た。

[6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノールのスペクトルデータ]

MS m/e : 196 ( [M<sup>+</sup>] ), 178, 160, 133

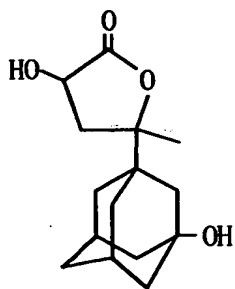
【0068】

#### 実施例 1

アクリル酸エチル 110ミリモル、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノール 100ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 10ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (II) 0.06ミリモル、酢酸コバルト (III) 0.04ミリモル及び酢酸 200ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1気圧)、60℃で4時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される  $\gamma$ - (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) - $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率75%で得られた。3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールの転化率は81%であった。

MS m/e : 266, 248, 230, 186, 151

【化 10】



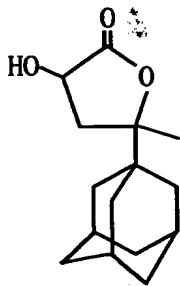
【0069】

実施例 2

3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例1と同様の操作行ったところ、下記式で表される $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率88%で得られた。 $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールの転化率は95%であった。

MS  $m/e$ : 250, 232, 217, 173, 135

【化 11】



【0070】

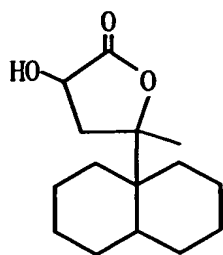
実施例 3

3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、 $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例1と同様の操作行ったところ、下記式で表される $\gamma$ -(4a-デカリニル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率69%で得られた。 $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノールの転化率は75%であった。



MS m/e : 252, 234, 219, 175, 136

【化 12】



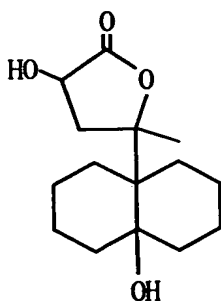
【0071】

#### 実施例 4

3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、8a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例1と同様の操作行ったところ、下記式で表される $\gamma$ -(8a-ヒドロキシデカリン-4a-イル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率67%で得られた。8a-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-4a-デカリンメタノールの転化率は72%であった。

MS m/e : 268, 250, 232, 217, 173, 134

【化 13】



【0072】

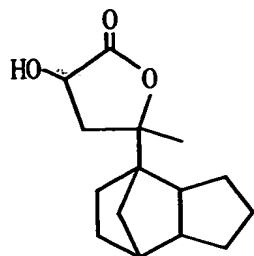
#### 実施例 5

3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、 $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンメタノールを100ミリモル使用した以外は、実施例1と同様の操作行ったところ、下記式で表される $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -(2-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニ

ル) -  $\gamma$ -ブチロラクトンが収率 80% で得られた。  $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノールの転化率は 84% であった。

MS m/e : 250, 232, 217, 173, 134

【化 14】



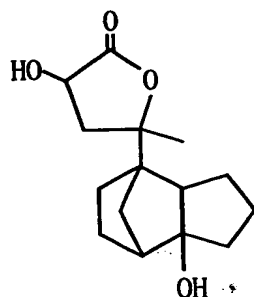
【0073】

#### 実施例 6

3-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-1-アダマンタンメタノールに代えて、6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノールを 100 ミリモル使用した以外は、実施例 1 と同様の操作行ったところ、下記式で表される  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ - (6-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-2-イル) -  $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率 73% で得られた。6-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチル-2-トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカンメタノールの転化率は 80% であった。

MS m/e : 266, 248, 230, 215, 171, 132

【化 15】



【0074】

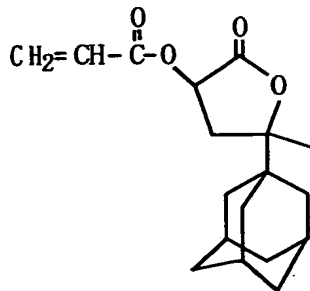
#### 実施例 7

実施例 2 の方法に準じて得られた  $\gamma$ - (1-アダマンチル) -  $\alpha$ -ヒドロキシ

$\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン 100 ミリモル、塩化アクリロイル 150 ミリモル、トリエチルアミン 150 ミリモル及びトルエン 300 ml の混合物を、60℃で6時間攪拌した。反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式で表される  $\alpha$ -アクリロイルオキシ- $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンが収率 66% で得られた。 $\gamma$ -(1-アダマンチル)- $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンの転化率は 85% であった。

MS  $m/e$ : 304, 232, 217, 173, 135

【化 16】



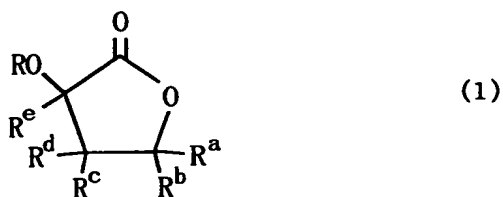
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\gamma$  位に橋かけ環炭化水素基が結合した新規な  $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体及びその(メタ)アクリロイル体を提供する。

【解決手段】  $\gamma$ -ブチロラクトン誘導体は、下記式(1)

【化1】



(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 $R^b$ は橋かけ環炭化水素基を示す。 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素結合とともに環を形成してもよい)で表される。橋かけ環炭化水素基における橋かけ環には、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環等が含まれる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

